






PREPARATION OF CONDUCTIVE COPOLYMER COMPOSITION**Publication number:** JP2001031745**Publication date:** 2001-02-06**Inventor:** LA FLEUR EDWARD EWART; WU JIUN-CHEN**Applicant:** ROHM & HAAS**Classification:**

- international: *C08G85/00; C08G61/12; C08G73/02; C09D5/02; C09D5/24; C09D151/08; C09D157/00; C09D201/00; H01B1/12; H01B13/00; C08G85/00; C08G61/00; C08G73/00; C09D5/02; C09D5/24; C09D151/08; C09D157/00; C09D201/00; H01B1/12; H01B13/00; (IPC1-7): C08G61/12; C08G85/00; C09D5/02; C09D5/24; C09D151/08; C09D157/00; C09D201/00; H01B13/00*

- European: C08G61/12D; C08G73/02N1; C09D5/24; H01B1/12H4; H01B1/12H6

Application number: JP20000167337 20000605**Priority number(s):** US19990137574P 19990604**Also published as:**

 EP1061530 (A1)
 EP1061530 (B1)
 DE60001770T (T)
 CN1150225C (C)
 AU777828B (B2)

Report a data error he**Abstract of JP2001031745**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of preparing a conductive copolymer having improved chemical properties, physical properties and mechanical properties. **SOLUTION:** A method of preparing conductive copolymer composition comprises preparing an emulsion latex in a medium, making a mixture containing at least one of hetero atom-containing cyclic monomers, the emulsion latex in the medium and an additive under the first condition that the emulsion latex is kept in the first stabilized emulsion state and polymerizing the hetero atom-containing cyclic monomer in the mixture under the second stabilized emulsion condition that substantially conductive polymer is obtainable.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-31745

(P2001-31745A)

(43) 公開日 平成13年2月6日 (2001.2.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	
85/00		85/00	
C 0 9 D 5/02		C 0 9 D 5/02	
5/24		5/24	
151/08		151/08	
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-167337 (P2000-167337)	(71) 出願人	590002035 ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMPA NY アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル バニア州 フィラデルフィア, インディペ ンデンス モール ウェスト 100
(22) 出願日	平成12年6月5日 (2000.6.5)	(72) 発明者	エドワード・ユー・アト・ラ・フラ アメリカ合衆国ペンシルバニア州18974, ウォーミンスター, クリークウッド・ドラ イブ・1190
(31) 優先権主張番号	60/137574	(74) 代理人	100073139 弁理士 千田 稔 (外2名)
(32) 優先日	平成11年6月4日 (1999.6.4)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電導性コポリマー組成物の調製方法

(57) 【要約】

【課題】 化学的、物理的、または機械的特性の改良された電導性コポリマーの新規な調製方法の提供。

【解決手段】 本質的に電導性のコポリマー組成物を調製する方法であって、媒体中にエマルジョンラテックスを調製し、少なくとも1種のヘテロ原子含有環式モノマー、媒体中のエマルジョンラテックス、および添加剤を含む混合物を、エマルジョンラテックスを第1の安定化されたエマルジョン状態に保持する第1の条件で形成し、混合物中のヘテロ原子含有環式モノマーを、第2の安定化されたエマルジョン状態で本質的に電導性のコポリマーを形成できる第2の条件下で重合させる方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 本質的に電導性のコポリマー組成物を調製する方法であって、

媒体中にエマルションラテックスを調製し、少なくとも1種のヘテロ原子含有環式モノマー、媒体中のエマルションラテックス、および添加剤を含む混合物を、エマルションラテックスを第1の安定化されたエマルション状態に保持する第1の条件で形成し、混合物中のヘテロ原子含有環式モノマーを、第2の安定化されたエマルション状態で本質的に電導性のコポリマーを形成できる第2の条件下で重合させる、ことを含む方法。

【請求項2】 アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、プロピルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、ポリ(エチレングリコール[200/400])モノメタアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、エチレン、ブタジエン、イソプレン、ビニルクロライド、スチレンスルホン酸、アリルアクリレート、アリルメタアクリレート、スチレン、p-メチルスチレン、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリレート、およびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のモノマーから調製されるポリマーをエマルションラテックスが含む、請求項1記載の方法。

【請求項3】 ヘテロ原子含有環式モノマーが、アニリン、置換アニリン、チオフェン、置換チオフェン、フラン、置換フラン、ピロール、置換ピロール、およびこれらの混合物からなる群から選択され、添加剤がポリビニルアルコール、部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸ビニル、シクロデキストリン、部分的にアルキル化されたシクロデキストリン、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1記載の方法。

【請求項4】 アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、プロピルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、ポリ(エチレングリコール[200/400])モノメタアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、エチレン、ブタジエン、イソプレン、ビニルクロライド、スチレンスルホン酸、アリルアクリレート、アリルメタアクリレート、スチレン、p-メチルスチレン、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-メチロ

ールアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリレート、およびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のモノマーから調製されるポリマーをエマルションラテックスが含む、請求項3記載の方法。

【請求項5】 導電性コポリマーをドーパントでドーピングすることをさらに含み、ドーピングが導電性コポリマーと固体、液体、蒸気または溶液状態のドーパントと接触させることにより行われる、請求項1記載の方法。

【請求項6】 ドーパントが、 HCl 、 BF_3 、 PCl_5 、 AlCl_3 、 SnCl_4 、 WCl_6 、 MoCl_5 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、テトラシアノエチレン、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメチルスルホン酸、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項5記載の方法。

【請求項7】 シクロデキストリンが、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、 β -メチルシクロデキストリン、トリアセチル β -シクロデキストリン、硫酸化 β -シクロデキストリン、ヒドロキシエチル α -シクロデキストリン、ヒドロキシエチル β -シクロデキストリン、ヒドロキシエチル γ -シクロデキストリン、ヒドロキシプロピル α -シクロデキストリン、ヒドロキシプロピル β -シクロデキストリン、ヒドロキシプロピル γ -シクロデキストリン、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項3記載の方法。

【請求項8】 第2の条件が第1ステージおよび第2ステージを含み、第1ステージではヘテロ原子含有環式モノマーの合計重量の10重量%未満を第1の反応温度で重合して本質的に電導性のコポリマーの先駆体を形成し、ヘテロ原子含有環式モノマーの残部は第3の安定化されたエマルション状態で本質的に電導性のコポリマーを形成できる第2の反応温度および第3の条件下で重合され、前記第2の温度が第1の温度よりも低い温度である、請求項1記載の方法。

【請求項9】 水性媒体中にエマルションラテックスを調製し、

少なくとも1種のヘテロ原子含有環式モノマー、水性媒体中のエマルションラテックス、および添加剤を含む混合物を、エマルションラテックスを第1の安定化されたエマルション状態に保持する第1の条件で形成し、混合物中のヘテロ原子含有環式モノマーの合計重量の10重量%未満を、第2の安定化されたエマルション状態で本質的に電導性のコポリマーの先駆体を形成できる第1の反応温度および第2の条件下で重合し、混合物中の該先駆体とヘテロ原子含有環式モノマーの残部とを、第3の安定化されたエマルション状態で電導性のコポリマーを形成できる第2の反応温度および第3の条件下で転化することを含み、

前記第2の温度が第1の温度よりも低い温度である、本質的に電導性のコポリマー組成物を調製する方法。

【請求項10】 アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、プロピルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、ポリ(エチレングリコール[200/400])モノメタアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、エチレン、ブタジエン、イソプレン、ビニルクロライド、スチレンスルホン酸、アリルアクリレート、アリルメタアクリレート、スチレン、p-メチルスチレン、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリレート、およびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のモノマーから調製されるポリマーをエマルジョンラテックスを含む、請求項9記載の方法。

【請求項11】 ヘテロ原子含有環式モノマーが、アニリン、置換アニリン、チオフェン、置換チオフェン、フラン、置換フラン、ピロール、置換ピロール、およびこれらの混合物からなる群から選択され；添加剤がポリビニルアルコール、部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸ビニル、シクロデキストリン、部分的にアルキル化されたシクロデキストリン、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項9記載の方法。

【請求項12】 添加剤がポリビニルアルコール、部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸ビニル、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、 β -メチル-シクロデキストリン、トリアセチル β -シクロデキストリン、硫酸化 β -シクロデキストリン、ヒドロキシエチル α -シクロデキストリン、ヒドロキシエチル β -シクロデキストリン、ヒドロキシエチル γ -シクロデキストリン、ヒドロキシプロピル α -シクロデキストリン、ヒドロキシプロピル β -シクロデキストリン、ヒドロキシプロピル γ -シクロデキストリン、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項9記載の方法。

【請求項13】 導電性コポリマーをドーパントでドーピングすることをさらに含み、ドーピングが導電性コポリマーと固体、液体、蒸気または溶液状態のドーパントと接触させることにより行われる、請求項9記載の方法。

【請求項14】 ドーパントが、 HCl 、 BF_3 、 PCl_5 、 AlCl_3 、 SnCl_4 、 WCl_6 、 MoCl_5 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、テトラシアノエチレン、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメチルスルホン酸、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項13記載の方法。

【請求項15】 モノマーの1つが本質的に4-ビニルピリジンからなる、請求項2または10記載の方法。

【請求項16】 請求項1記載の方法により調製された本質的に電導性のコポリマー、並びに炭素質化合物、金属酸化物、極性ポリマー、およびこれらの混合物からなる群から選択される成分を含む組成物であって、組成物中の本質的に電導性のコポリマーの量が組成物の1-99重量%の範囲である、組成物。

【請求項17】 請求項1または9記載の方法で調製された本質的に電導性のコポリマーの使用方法であって、本質的に該電導性のコポリマーを含む被覆組成物を調製し、該被覆組成物を金属の表面に施用して第1の層を形成することを含む方法。

【請求項18】 第1の層の上にトップコート層を施用することをさらに含む、請求項17記載の方法。

【請求項19】 請求項1または9記載の方法で調製された本質的に電導性のコポリマーの使用方法であって、本質的に該電導性のコポリマーを含む被覆組成物を調製し、

該被覆組成物とトップコート組成物を混合してブレンドを形成し、

該ブレンドを金属の表面に施用することを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は本質的に電導性のコポリマー (intrinsically conductive copolymer: ICP) を少なくとも1種のヘテロ原子含有環式モノマー、たとえばアニリン、チオフェン、ピロール、フラン、その誘導体およびそれぞれのモノマーの置換体を重合することにより調製する方法、ならびにヘテロ原子含有環式モノマーの存在下および重合の間において本質的に安定なエマルジョンラテックスに関する。本発明はさらに本発明方法により調製された本質的に電導性のコポリマーの組成物に関する。さらに、本発明は本質的に電導性のコポリマーと、炭素質物質 (carbonaceous material)、酸化金属粉末、および極性ポリマーとのブレンドの調製方法に関する。

【0002】本質的に電導性のコポリマーが種々の用途において有用であることは公知である。たとえば、本質的に電導性のコポリマーは金属、特に鉄および鉄ベースの金属、たとえば炭素鋼および種々のステンレン鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケルなどの腐食を防止するための被覆剤の成分として使用されることができ。

【0003】アニリン、フラン、ピロール、チオフェン、およびその誘導体のような多くのヘテロ原子 (O, S, および N) 含有環式モノマーが重合により本質的に電導性のコポリマーを与えることも公知である。そのようなポリマーのほとんどが加工できないことも知られている。典型的な本質的に電導性のコポリマーは一般的に使用される溶剤には大きな溶解性を有さず、さらにそれ

らは通常、熱的に不安定であり、溶解せず、脆いものである。その結果ほとんどの本質的に電導性のコポリマーは他のポリマーを加工するために使用される公知の方法によっては容易に加工することができなかった。加工に関する課題を解決しようとする数年来の試みは限られた範囲でしか成功を収めていない。その結果、これらの電導性ポリマーが、ポリマーバッテリー、電線、またはコンデンサーのような新規な製品をもたらすとの予測は現実となっていない。

【0004】ポリアニリンもその1つの例である。これはプロトン酸の存在下においてアニリンの酸化的重合により一般に調製される。調製されるポリマーは不溶性の緑色の固体の沈澱物であり、ほぼ非晶質であり、一般に普通の有機溶剤に不溶性である。AnnisらのSynthetic Metals, 22:191, 1986参照。米国特許第5, 232, 631号は、ドデシルベンゼンスルホン酸、1, 5-ナフタレンジスルホン酸、およびp-トルエンスルホン酸のような酸の存在下においてポリアニリンを反応させることにより得られる種々のポリアニリン塩について記載している。これらのポリアニリン塩は非極性溶媒に若干溶解するにすぎない。米国特許第5, 232, 631号および5, 324, 453号はアニリンモノマー、プロトン酸、酸化剤、水のような極性液体、ならびにクロロホルム、キシレン、トルエン、デカヒドロナフタレン、および1, 2, 4-トリクロロベンゼンから選択される非極性または弱い極性を有する液体からなる混合物からのポリアニリンの合成を開示する。このようなプロセスにおいては、許容される範囲までポリマー生成物中の残留有機溶媒を重合後に除去することは、製造の際に問題となる。

【0005】本発明は従来技術における多くの課題を解決する(共)重合方法を提供するものであり、および/または少なくとも1種のヘテロ原子含有環式モノマーから調製された本質的に電導性のコポリマーの化学的、物理的、または機械的特性を改良するものである。

【0006】本発明はさらに本質的に電導性のコポリマー組成物を調製する方法であって、媒体中にエマルジョンラテックスを調製し、少なくとも1種のヘテロ原子含有環式モノマーを、媒体中のエマルジョンラテックスに、エマルジョンラテックスを第1の安定化されたエマルジョン状態に保持する第1の条件で添加することにより混合物を形成し、混合物中のモノマーを、第2の安定化されたエマルジョン状態で電導性のコポリマーを形成できる第2の条件下で重合させ、任意に、本質的に電導性のコポリマーを回収することを含む、方法に関する。本発明はさらに、ヘテロ原子含有環式モノマーが、アニ

リン、置換アニリン、チオフエン、置換チオフエン、フラン、置換フラン、ピロール、置換ピロール、およびこれらの混合物からなる群から選択される上記方法に関する。

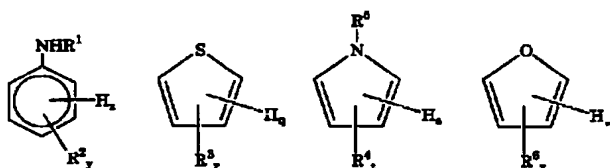
【0007】本発明の他の態様は、本発明の方法により製造された本質的に電導性のコポリマー組成物に関する。本発明はさらに、被覆配合物中における本質的に電導性のコポリマーの使用方法に関し、本質的に電導性のコポリマーを含む層の上には任意にトップコートを施すことができる。より詳細には本発明は、特許請求の範囲の請求項1または9に記載された方法により調製された本質的に電導性のコポリマーの使用方法であって、本質的に該電導性のコポリマーを含む被覆組成物を調製し、該被覆組成物を金属の表面に施用して第1の層を形成することを含む方法に関し、任意に第1の層の上にトップコート層を施用することをさらに含む方法に関する。

【0008】本発明においては、安定なラテックスエマルジョンの存在下において、そのような安定化されたエマルジョン状態を維持することのできる条件において、1段、2段または多段階で、少なくとも1種のヘテロ原子含有環式モノマーのエマルジョン重合および/または共重合および/またはグラフト共重合により、化学的、電気的、または電気化学的に、本質的に電導性のコポリマーを調製できることを予想外にも見いだしたものである。好適なヘテロ原子としては、O、NおよびSが挙げられる。1つのヘテロ原子含有環式モノマー中に2個以上のヘテロ原子が存在することができ、またはことなるモノマーからの本質的に電導性のコポリマーそれ自体が本質的に電導性のコポリマーに組み込まれても良い。本発明においては、得られた本質的に電導性のコポリマーは 5×10^{-4} ジーメンス/cm以上、好ましくは 5×10^{-2} ジーメンス/cmよりも大きな、さらに好ましくは1 ジーメンス/cmよりも大きな固有伝導度(intrinsic conductivity)を有することが望ましい。好適なドーパントをドーピングすることによって電導度が増大されたものも本発明の範囲に包含される。

【0009】本発明において(共)重合されるのに好適なヘテロ原子含有環式モノマーとしては、アニリン、チオフエン、ピロール、フラン、置換アニリン、置換チオフエン、置換ピロール、置換フラン、およびこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは一般に以下の構造を有する。

【0010】

【化1】



【0011】式中、 q, r, s, t, w, x, y および z は独立に 0 および正の整数から選択され、 $y+z=5$ 、 $q+r=4$ 、 $s+t=4$ 、および $w+x=4$ であり； R^1 および R^5 は独立に H、 C_1 から C_{18} の直鎖または分岐鎖のアルキルからなる群から選択され、好ましくは H または CH_3 である； R^2, R^3, R^4 および R^6 は独立に H、 C_1 から C_{18} の直鎖または分岐鎖のアルキル、フェニル、置換フェニル、ベンゾ基（環の隣接する 2 つの位置を占める）、 $C(=O)OH$ 、 $C(=O)H$ 、 CH_2OH 、 $CH_2OC(=O)R^7$ （ただし R^7 は C_1 から C_6 の直鎖または分岐鎖のアルキルから選択される）、 CH_2CH_2OH 、 CH_2SH 、 CN 、 CH_2NH_2 、 $C(=O)NH_2$ 、 CH_2CN 、 $O-R^8$ （ただし R^8 は C_1 から C_6 の直鎖または分岐鎖のアルキルから選択される）、 $C(=O)R^9$ （ただし R^9 は C_1 から C_6 の直鎖アルキルから選択される）、およびそれらの混合物から選択される。このような重合可能なヘテロ原子含有環式モノマーの開示に関し、米国特許第 5,648,416 号は本明細書の一部として参照される。これらの化合物の多くは Aldrich Chemical Company、ICN Biomedicals, Inc.、および他の化学メーカーから入手することができる。

【0012】置換されたモノマーの例としては、2-メチルアニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、2-メチルチオフェン、3-メチルチオフェン、3-ヘキシルチオフェン、ベンゾ[*b*]チオフェン、2-メチルピロール、2-メチルフラン、およびこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのヘテロ原子含有環式モノマーの多くは芳香族としての性質を有すると考えられている。一般に、これらの環状モノマーは水に不溶性もしくは実質的に不溶性、または非混和性もしくは実質的に非混和性（100 g の水に対して約 1 g 未満）である。水性エマルジョンラテックスが本発明における好ましいエマルジョンラテックスである。そのようなエマルジョンラテックスの例は、多くの文献においてバインダーとして言及され、安定化されたまたは実質的に安定化されたエマルジョン状態において使用することができ、1 以上の以下のグループから選択される 1 以上のモノマーから調製されるホモポリマーまたはコポリマーであることができるが、これらに限定されるものではない。

【0013】グループ A

エチレン性不飽和カルボン酸およびそれらのエステル、

たとえばアクリル酸 (AA)、メタアクリル酸 (MAA)、メチルアクリレート (MA)、エチルアクリレート (EA)、プロピルアクリレート (PA)、ブチルアクリレート (BA)、2-エチルヘキシルアクリレート (2EHA)、メチルメタアクリレート (MMA)、エチルメタアクリレート、プロピルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート (BMA)、ポリ(エチレンジリコール [200/400]) モノメタアクリレート、およびこれらの混合物。

グループ B

ビニルモノマー、たとえばエチレン、プロピレン、ブタジエン (BD)、アルキルブタジエンのような置換ブタジエン、イソプレン、アリルアクリレート、アリルメタアクリレート (ALMA)、ビニルクロライド (VCM)、酢酸ビニル (VAM)、スチレン (ST)、*p*-メチルスチレン (PMS)、4-ビニルピリジン (4VP)、2-ビニルピリジン (2VP)、*N*-ビニルピロリドン (NVP)、スチレンスルホン酸 (SSA)、およびこれらの混合物。

グループ C

不飽和アミド、たとえばアクリルアミド、メタアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、およびこれらの混合物。

グループ D

窒素または珪素を含む他の不飽和モノマー、たとえばジメチルアミノエチルアクリレート、トリメチルビニルシラン、およびこれらの混合物。

【0014】上記の箇所および他の箇所において言及される混合物は、反応条件下において、互いに、そして他の成分とも化学的および物理的に適合性でなければならない。グループ A および/またはグループ B から選択されるモノマーまたはモノマー混合物の合計量は、エマルジョンラテックス中のポリマーの合計重量に基づいて、得られたポリマーの 85 から 100 重量%、好ましくは 97.5 から 100 重量% であるのが望ましい。存在する場合には、グループ C および/またはグループ D から選択されるモノマーまたはモノマー混合物の合計量は、エマルジョンラテックス中のポリマーの合計重量に基づいて、得られたポリマーの 0 から 50 重量%、好ましくは 0 から 5 重量%、より好ましくは 0 から 2.5 重量% であるのが望ましい。

【0015】本発明に好適なエマルジョンラテックスに好ましいポリマー（バインダー）の例としては、ポリ (MMA-BA=15-85)、ポリ (MMA-4VP

=85-15)、ポリ(MMA-MAA=80-20)、ポリ(BA-BD=60-40)、ポリ(MMA-EA-4VP=70-15-15)、ポリ(MMA-EA-4VP=60-20-15)、ポリ(MMA-EA-4VP=45-40-15)、ポリ(MMA-EA-4VP=70-15-15)、ポリ(ST-4VP=85-15)、ポリ(MMA-EA-SSA=50-45-5)、ポリ(MMA-EA-ALMA=95.8-4-0.2)、ポリ(BA-ST-ALMA=80-18-2)、およびこれらの混合物があげられるが、これらに限定されるものではない。

【0016】本発明において好適な水性エマルジョンラテックスの固形分は、水性エマルジョンラテックスの合計重量に基づいて5から90重量%、好ましくは10から75重量%、より好ましくは20から50重量%である。多くのエマルジョンシード粒子が実施例において使用され、これらは固形分30%の水性エマルジョンラテックスに由来する。所望の組成を有するエマルジョンラテックスは選択されたモノマーを公知の多くの方法により重合することにより調製することができる。そのような方法は"Emulsion Polymerization of Acrylic Monomers": May, 1966, Rohm and Haas Company 出版、および"Polymer Syntheses" Vol. I, Chapter 10, S. R. Sandler および W. Karo, Academic Press, New York, NY (1974) に記載されており、これらはそのような方法に関連する記載に関して、本明細書の一部として参照される。

【0017】本質的に電導性のコポリマーを調製するための多くの方法が本発明の範囲に含まれる。ヘテロ原子含有環式モノマーが重合され、共重合され、および/またはグラフト重合される際に、特に、強く荷電されたカチオン種および/または酸性領域のpHで、安定化された、もしくは実質的に安定化されたエマルジョン状態で、水性エマルジョンラテックスが保持され、もしくは実質的に保持されていれば、そのような方法は本発明方法として適当なものである。分散もしくは懸濁されているエマルジョンラテックスミセルもしくは粒子の有意のもしくは実質的な相分離、崩壊、および/または凝集がある場合には、かかる方法は本発明にかかる所望の本質的に電導性のコポリマーを調製するためには適当ではない。したがって、「実質的に安定化されたエマルジョン状態」の語は、初期混合物の形成中および形成後、1段、2段もしくは多段階工程での所望の重合/共重合/グラフト重合反応の間、好ましくは反応の後に、当初のエマルジョン状態が有意に損なわれないことをいう。

【0018】本発明の1つの態様は、本質的に電導性のコポリマー組成物を調製する方法であって、媒体中にエマルジョンラテックスを調製し、少なくとも1種のヘテ

ロ原子含有環式モノマー、媒体中のエマルジョンラテックス、および添加剤を含む混合物を、エマルジョンラテックスを第1の安定化されたエマルジョン状態に保持する第1の条件で形成し、混合物中のヘテロ原子含有環式モノマーを、第2の安定化されたエマルジョン状態で本質的に電導性のコポリマーを形成できる第2の条件下で重合させる、ことを含む方法に関する。本発明の他の態様は、水性媒体中にエマルジョンラテックスを調製し、少なくとも1種のヘテロ原子含有環式モノマー、水性媒体中のエマルジョンラテックス、および添加剤を含む混合物を、エマルジョンラテックスを第1の安定化されたエマルジョン状態に保持する第1の条件で形成し、混合物中のヘテロ原子含有環式モノマーの合計重量の10重量%未満を、第2の安定化されたエマルジョン状態で本質的に電導性のコポリマーの先駆体を形成できる第1の反応温度および第2の条件下で重合し、混合物中の該先駆体とヘテロ原子含有環式モノマーの残部とを、第3の安定化されたエマルジョン状態で電導性のコポリマーを形成できる第2の反応温度および第3の条件下で転化することを含み、前記第2の温度が第1の温度よりも低い温度である、本質的に電導性のコポリマー組成物を調製する方法に関する。

【0019】ヘテロ原子含有環式重合性モノマーは、それらの多くは芳香族性であると考えられ、一般に水性媒体には不溶性であるが、適当な条件下では乳化することができる。エマルジョンラテックスの存在下で、これらに限定されるものではないが、酸性水性媒体中のカチオン性酸化重合、電気化学的アノードデポジション(anodic deposition)、およびそれらの組み合わせのような多くの方法によりホモ重合、共重合、またはグラフト共重合することができる。本発明においては、酸性水性媒体(7.0未満のpH)中のカチオン性酸化重合が好ましい。本発明の他の態様は、本明細書に開示された方法により調製された本質的に電導性のコポリマーの使用方法であって、本質的に該電導性のコポリマーを含む被覆組成物を調製し、該被覆組成物とトップコート組成物を混合してブレンドを形成し、該ブレンドを金属の表面に施用することを含む方法に関する。

【0020】本発明の他の態様においては、ヘテロ原子含有環式重合性モノマーまたはモノマー混合物が、本明細書に記載されたエマルジョンラテックスと、そのような混合物を形成する間、および引き続き重合、共重合および/またはグラフト重合の間、安定なもしくは実質的に安定なエマルジョン状態を保持もしくは実質的に保持できる条件下において、混合されて混合物が形成される。使用されるモノマーまたはモノマー混合物の量は、種々の要因により変化する。かかる要因としては、所望の本質的に電導性のコポリマーの組成、エマルジョンラテックスの組成、モノマーまたはモノマー混合物の組成、使用される錯化剤、使用される乳化剤、pH、温度

などの他の反応条件が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0021】安定なエマルジョン状態を保持する1つの方法は、水性エマルジョンラテックス中で錯化剤と非芳香族性の乳化剤を使用することである。そのような錯化剤または非芳香族性の乳化剤を、モノマーをエマルジョンラテックスと混合して混合物を形成する前、または形成中に加えることが好ましい。

【0022】本発明に関して何らの限定を加えるものではないが、後述される β -MCDのような錯化剤は、水不溶性の芳香族モノマーを水性相を通してエマルジョンシード粒子の表面に移動させるという機能を提供すると考えられている。好適な錯化剤の例としては、シクロデキストリン、部分的にアルキル化されたシクロデキストリン、糖類、シクロイヌロヘキソース、シクロイヌロヘプトース、シクロイヌロクトース、カリキサレン (calyxarene)、キャビタンド (cavitand)、およびこれらの混合物があげられるが、これらに限定されるものではない。好ましくは、錯化剤は親水性の外表面と疎水性キャビティ (cavity) を有するか、またはそれを形成できるものである。より好ましくは、疎水性キャビティは所望の本質的に電導性のコポリマーを調製するために使用される具体的なヘテロ原子含有重合性モノマーと、ホスト-ゲスト関係を形成するのに充分大きいものである。そのようなホスト-ゲスト関係および関連する化学に関する記載は、ロサンジェルスのカリフォルニア大学、Donald J. Cram教授による多くの文献に記載されている。

【0023】本発明方法において有用なシクロイヌロヘキソース、シクロイヌロヘプトースといった、疎水性キャビティを有する環状オリゴ糖は、Takai等、Journal of Organic Chemistry, 1994, volume 59, number 11, ページ2967-2975に示されている。本発明方法において有用なカリキサレンは、米国特許第4,699,966号、国際特許公開89/08092、ならびに日本国特許公開1988/197544及び1989/007837に開示されている。本発明方法において有用なキャビタンドは、イタリア出願22522 A/89、及びMoran等、Journal of the American Chemical Society, volume 184, 1982, ページ5826-5828に記載されている。

【0024】好ましくは本発明において好適な錯化剤は、100gの水に対して0.5gよりも大きい、より好ましくは100gの水に対して1.0gよりも大きい、さらに好ましくは100gの水に対して2.5gよりも大きい溶解性を有するものである。錯化剤は使用されるモノマーと少なくとも準安定錯体 (semi-stable complex)、例えばゲスト-ホスト

関係を形成する能力を有する。錯化剤の例としては、 α -シクロデキストリン (水和物、 α -CD)、 β -シクロデキストリン (水和物、 β -CD)、 γ -シクロデキストリン (γ -CD)；シクロデキストリンもしくはシクロデキストリン誘導体の部分アルキル化物、たとえばメチル β -シクロデキストリン (β -MCD)、硫酸化 β -シクロデキストリン、トリアセチル β -シクロデキストリン、 α -、 β -、もしくは γ -シクロデキストリンのヒドロキシプロピル及びヒドロキシエチル誘導体、およびこれらの混合物があげられるが、これらに限定されるものではない。糖類の例としては、モノー、ジー、トリー、またはテトラ糖類およびこれらの混合物があげられる。より好ましい錯化剤は、メチル β -シクロデキストリンから本質的になるものである。混合物中に使用される錯化剤の量は、使用されるモノマーの合計量に基づいて0から10重量%である。より好ましくは、2から5重量%の範囲である。

【0025】乳化剤の例としては、非芳香族スルホネート類、およびそれらの混合物があげられるが、これらに限定されるものではない。非芳香族スルホネートの例としてSOLUSOLが挙げられる。他の一般的な市販の乳化剤としてはラウリル硫酸ナトリウム、TRITON X-100、およびTRITON X-200が挙げられる。SOLUSOLはAmerican Cyanamid社の登録商標であり、TRITONはユニオンカーバイド社の登録商標である。

【0026】錯化剤および乳化剤に加え、重合、共重合および/またはグラフト共重合の前、間および後においてエマルジョン状態の安定性を改善する傾向を有する追加の化学物質または添加剤を加えることは好ましい。そのような化学物質の例としては、ポリ (ビニルアセテート)；ポリ (ビニルアルコール)；ビニルアルコール単位を有する部分的に加水分解されたポリ (ビニルアセテート)；2-ヒドロキシエチル アクリレート、2-ヒドロキシエチル メタアクリレート、3-ヒドロキシプロピル アクリレート、3-ヒドロキシプロピル メタアクリレート、4-ヒドロキシブチル アクリレート、4-ヒドロキシブチル メタアクリレート、およびこれらの混合物のようなモノマーから調製されたOH基含有ポリマーがあげられるが、これらに限定されるものではない。好ましい添加剤は、88/12 (モル比) のポリ (ビニルアルコール) /ポリ (ビニルアセテート) コポリマーである。

【0027】連続的かつ充分な攪拌は、重合反応の前および間において、安定なもしくは実質的に安定なエマルジョン状態を保持もしくは実質的に保持する1つの方法である。別法として、適当なモノマー、錯化剤、および乳化剤を含む適当な混合物を反応器に連続的に加え、所望の重合反応を起こすこともできる。エマルジョンラテックス、ヘテロ原子含有環式重合性モノマーまたはモノ

マー混合物、乳化剤、および錯化剤を含む混合物を、所望の重合を行う前に形成することができる。連続法または半連続法においては、乳化剤および／または錯化剤をエマルジョンラテックスに最初に加えることができ、またはこれらの1つまたは両方を最初にモノマーと混合し、ついでこれをエマルジョンラテックスに加えることができる。

【0028】混合物の形成は、使用するエマルジョンラテックスの安定なもしくは実質的に安定なエマルジョン状態を保持もしくは実質的に保持することのできる条件下において行うことができる。温度は0から85℃、好ましくは4から55℃、さらに好ましくは6から40℃の範囲である。重合工程において所望のモノマー濃度を保持することが必要な場合でなければ、圧力は一般にそれほど重要ではない。好適な圧力は10 kPaから2 MPaの範囲である。好ましい圧力は50 kPaから500 kPaの範囲である。不活性雰囲気を使用することもでき、これは好ましい。化学的な適合性を確保するため、具体的なガスの選択は使用される反応体により変化する。好適な不活性または非反応性ガスとしては、窒素、アルゴン、二酸化炭素、メタンおよびこれらの混合物があげられるが、これらに限定されるものではない。多くの場合、窒素が好ましい不活性ガスである。使用される成分の安定性、および所望の重合反応に影響を与えなければ、空気または希釈された空気も使用することができる。

【0029】所望の重合、共重合および／またはグラフト共重合を行うために、適当な開始剤が必要とされるか、または電流を反応混合物に加えなければならない。化学的開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、還元性の金属化合物と酸化剤のレドックス対が好ましい。多くの開始剤およびレドックス対が公知である。還元性金属化合物の例としては、Fe(III)、Co(II)、Cu(II)化合物、およびこれらの混合物があげられるが、これらに限定されるものではない。そのような化合物の1つはFeCl₃である。酸化剤の例としては、[APS(NH₄)₂S₂O₈]、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、H₂O₂、*n*-プロピルペルオキシ炭酸水素塩のようなアルキルペルオキシ炭酸水素塩、過酢酸、トリフルオロ過酢酸、過安息香酸、およびこれらの混合物があげられるが、これらに限定されるものではない。好ましいレドックス対は、本質的にFeCl₃と(NH₄)₂S₂O₈からなるものである。

【0030】化学的開始剤が使用される場合、特に水性媒体中では、酸性領域のpH、すなわち7未満を有することが好ましい。4未満のpHを有することがより好ましい。鉄(III)化合物が開始剤またはレドックス対の一部として使用される場合には、2未満のpHであることが最も好ましい。必要とされる化学開始剤の量は、重合されるモノマーの合計重量に基づいて0.001重

量%から15重量%の範囲である。レドックス対が化学開始剤として使用される場合には、還元性の金属化合物と酸化剤とのモル比は、両者に関して酸化状態または酸化状態当量(oxidation state equivalents)の変化の比率が1であると仮定した場合には、1:1から1:1000、好ましくは1:10から1:100の範囲である。比率が1でない場合には、それに従ってモル比が変えられなければならない。たとえば、還元性の金属の酸化状態が2変わるのに対して、酸化剤が1しか変わらない場合には、酸化剤の相対的モル量は2倍に増加されなければならない。

【0031】好適なモノマーの重合反応(ホモ重合、共重合、およびグラフト共重合のいずれも本発明の範囲に含まれる)は種々の効果的な条件において行うことができる。そのような条件は使用するエマルジョンラテックスの安定なもしくは実質的に安定なエマルジョン状態を保持もしくは実質的に保持しなければならない。温度は約0℃から約70℃、好ましくは5℃から55℃である。重合反応が2つの異なる温度における、2段で行われることが好ましい。第2段の温度が第1段の温度よりも低いことがより好ましい。第1段においては、使用されるモノマーの合計重量に基づいて最低10重量%で50重量%よりも多くない量が重合され、所望の本質的に電導性のコポリマーの先駆体が作られる。この段の終了時に生成物は、安定なもしくは実質的に安定なエマルジョン状態に保持されていなければならない。第1段の最初にすべてのモノマーが加えられなければならないわけではない。たとえば、所望の先駆体の量に等しい量のモノマーが、第1段に加えられ、モノマーの残部が第2段反応の前またはその間に加えられる。そのような先駆体の例は、ヘテロ原子含有環式モノマーとしてアニリンが選択された場合の、ラウコエメラルディン(leucoemeraldine)である。

【0032】第2段の反応温度は変化され、好ましくは低くされる。この第2段の間、モノマーの残部がさらに重合され、所望の本質的に電導性のコポリマー生成物が製造される。本発明においては、存在するすべてのモノマーを完全に重合する必要はない。反応が連続反応システム中で行われる場合、第1段と第2段は、1つの反応器の異なる反応ゾーンであってもよく、又異なる反応器であっても良い。存在する場合には、異なる段における各反応時間は、所望の本質的に電導性のコポリマーを製造するように調節される。異なる反応システム中で行われる場合には、同一反応の反応時間は変化することができる。一般に、反応時間は0.05秒から24時間の範囲であり、好ましくは1秒から12時間の範囲である。

【0033】重合工程において所望のモノマー濃度を保持することが必要な場合、または連続反応器において流れを容易にすることが必要な場合でなければ、圧力は一般にそれほど重要ではない。好適な圧力は10 kPaか

ら2MPaの範囲である。好ましい圧力は50kPaから500kPaの範囲である。不活性雰囲気を使用することもでき、これは好ましい。具体的な不活性または非反応性ガスの選択は、化学的適合性とpHのような重要な反応パラメータの変化のないことを保証するため、使用される反応体に応じて変化する。好適な不活性または非反応性ガスとしては、窒素、アルゴン、二酸化炭素、メタンおよびこれらの混合物があげられるが、これらに限定されるものではない。多くの場合、窒素が好ましい不活性ガスである。使用される成分の化学的/物理的安定性、および所望の重合反応に影響を与えなければ、空気または希釈された空気も使用することができる。

【0034】重合反応終了後、生成されたポリマー生成物の本質的に電導性のコポリマーは、エマルションポリマーについて適当であることが公知である種々の方法により、分離または回収することができる。そのような分離または回収方法の例としては、沈澱、濾過、溶媒除去、濃縮、遠心分離、凝集、スプレードライ、およびこれらの組み合わせがあげられるが、これらに限定されるものではない。本質的に電導性のコポリマーまたは他のポリマー生成物は、どのような重合が起こり、どの程度の電導性が達成されたかを決定できる種々の分析装置により分析またはキャラクタライズすることができる。明細書に記載された具体的な化学物質および化学反応は本発明の範囲を何ら制限するものではない。

【0035】本発明方法により調製された本質的に電導性のコポリマーは、さらに適当な反応条件下において、ドーパントによりさらにドーピングされることができる。所望であれば、同一または異なる方法により、同一または異なるドーパントでドーピングを数回繰り返すことができる。好適なドーパントは本質的に電導性のコポリマーの導電性をさらに向上させることが知られている。適当なドーパントの例としては、 HCl 、 BF_3 、 PCl_5 、 AlCl_3 、 SnCl_4 、 WCl_6 、 MoCl_5 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、テトラシアノエチレン、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメチルスルホン酸、およびこれらの混合物があげられるが、これらに限定されるものではない。

【0036】本質的に電導性のコポリマーをドーピングする1つの方法において、ドーピングされていない本質的に電導性のコポリマーが固体、液体、蒸気または溶液状態のドーパントと接触させられる。ドーパントの溶液を作るのに好適な溶剤の例としては、N-メチルピロリドン、メタノール、エタノール、THF、アセトニトリル、ジエチルエーテル、およびこれらの混合物があげられるが、これらに限定されるものではない。溶剤の選択は多くの要因により変化し、かかる要因としては具体的なドーパントの溶解性、本質的に電導性のコポリマーと溶剤との化学的および/または物理的適合性、ドーパントと溶剤、および他の成分との化学的および/または物

理的適合性があげられる。好ましくは、溶液中のドーパント濃度は、約0.05モルから2.5モルの範囲である。

【0037】本発明の他の態様においては、ドーパントを有するまたは有しない本質的に電導性のコポリマー生成物を、1以上の他の物質と混合し、ブレンドして所望の製品とすることができる。そのような他の物質としては、炭素質物質、酸化金属粉末、極性ポリマー、およびそれらの混合物があげられるが、これらに限定されるものではない。炭素質物質の例としては、カーボンブラック、グラファイト、非晶質炭素、活性炭素、およびそれらの混合物があげられるが、これらに限定されるものではない。そのような他の物質の存在量は、最終のブレンドまたは混合物の合計重量に基づいて、約1から約99重量%の範囲である。以下本発明を実施例によりさらに説明するが、かかる実施例は本発明の範囲を何ら制限するものではない。

【0038】比較例

単一分散ポリスチレン- α -4-ビニルピリジン、P(ST-4-VP=85/15)ラテックスを使用し、芳香族モノマーのそれぞれと、乳化剤と β -MCDの混合物との予備乳化を行ったところ、モノマー液滴はラテックス粒子に簡単に移動した。モノマー液滴のラテックス粒子による吸収の証拠は、光学顕微鏡により得られた。単一分散された乳化モノマー液滴と接触させられたときに、ラテックス粒子のサイズが、平均80nmから最大180ミクロンまで増加することが観察された。 β -MCDが存在しない場合には、ヘテロ原子含有環式重合性モノマーと乳化剤の混合物が沈澱を形成した。ラテックス粒子内での芳香族モノマーのグラフト共重合は、室温で効果的に開始され、その後0℃で続けられ、コロイド分散液を得た。

【0039】先に述べたように、メチル β -MCDの乳化されたモノマー混合物への添加は、芳香族モノマー（アニリン、ピロール、フラン、およびチオフェン）の水性相への相溶性を錯体形成により増加させる。モノマー液滴の不規則なサイズのために、 β -MCDの存在しない場合のラテックス粒子の膨潤は不均一であり、所定のモノマーとラテックス粒子濃度の比率について予測された最大粒子サイズを超える。ラテックスが存在しない場合には、モノマー、乳化剤、水、および β -MCDから形成される典型的な混合物は、2、3分静置しておく別々の有機相と水性相とに分離する。我々はさらに、乳化されたモノマー混合物の安定性はポリ（ビニルアルコール- α -4-ビニルアセテート=88/12）（PVOH）コポリマーを、芳香族モノマーの重量に基づいて最

低0.02重量%添加することにより顕著に改良されることを見いだした。界面活性剤、アニリン、水、PVOH、およびアクリルラテックスを含む混合物の光学顕微鏡観察は、既知の平均直径を有するラテックス粒子のモノマー膨潤について計算された平均直径に相当する均一なサイズの粒子が得られたことを示した。4-ビニルピリジンコポリマーのラテックスは、必要とされる高濃度の $\text{FeCl}_3 / (\text{NH}_4)_2 \text{S}_2 \text{O}_8$ のような、芳香族モノマーの重合を触媒するために使用される酸性化されたレドックス対の存在下において安定であることを見いだした。

【0040】典型的なアクリル系コポリマーラテックスの調製のためのエマルジョン重合プロセスの例
商業的に利用できるメチルメタアクリレート(MMA)、ポリ(エチレングリコール[200/400])モノメタアクリレート、ブチルアクリレート(BA)、エチルアクリレート(EA)、メチルアクリレート(MA)、メタアクリル酸(MAA)、スチレン、N-ビニルピロリドン(NVP)、および4-ビニルピリジン(4-VP)モノマーのエマルジョン重合により、アクリル系先駆体ラテックスを調製した。15重量%の4VPと残部のMMAを含む典型的なアクリルコポリマーが、以下のようなエマルジョン重合方法により調製された。85:15のメチルメタアクリレートと4-ビニルピリジンのモノマー混合物を調製した。混合物は53.0%のMMA、9.3%の4VP、0.19%のN-ドデシルメルカプタン、36.7%の脱イオン水(DI)、および0.8%のジオクチルスルホ琥珀酸10%水溶液(SOLUSOL-75)を含有していた(すべて重量%)。それぞれのモノマー混合物は以下の手順により重合された。攪拌機、ヒーター、還流コンデンサー、窒素スパージチューブを備えた適当なガラス容器に、95.9%の脱イオン水と0.03%の炭酸ナトリウムを投入した。混合物を70℃に加熱しながら窒素で1時間スパージした。ついでスパージをスweepに変え、2.8%のSOLUSOL-75の10%水溶液2.8%を混合物に加えた。反応容器の温度を次いで85℃にあげた。この温度で0.35%の過硫酸ナトリウムと99.65%の脱イオン水からなる開始剤混合物の124.96mLを反応容器に加えた。ついでモノマー混合物を、51.84mL/分の速度で反応容器に供給した。重合の進行と共に、15分ごとに124.96mLの割合で反応容器に開始剤溶液を加えた。開始剤混合物の添加直前に、60分ごとに、固形分の蓄積が測定された。開始剤およびモノマーの添加終了後、混合物は85℃で1時間保持された。

【0041】比較例1-3

これらの例では、10.0gのアクリルコポリマー、ポリ(ST-4VP=85/15)ラテックス(固形分濃度30重量%、平均粒子サイズ90nm)を、ドデシル

ベンゼンスルホン酸ナトリウムの10重量%溶液3.5g、および芳香族モノマーのチオフェン、ピロール、およびフランのそれぞれ7.0gと混合した。それぞれの混合物を50℃で1時間、激しく攪拌した。それぞれの溶液において、環状芳香族モノマー(チオフェン、ピロール、およびフラン)が別の相として残っていることが観察された(表1)。

【0042】実施例4-6

これらの例においては比較例1-3に記載されたように、混合物のそれぞれに50.8重量%のメチルβ-シクロデキストリン水溶液7gが加えられた(表1)。それぞれの場合に、30%w/wの濃度で混合物中に存在するエマルジョン粒子は、それぞれのモノマー70%w/wで飽和されることが観察された。高度に飽和されたエマルジョン粒子は、単一物質に凝集するように見えた。激しく攪拌すると、この物質は解凝集され水性相中に分散される。この不均質な混合物の光学顕微鏡観察は、粒子のサイズの分布は最低0.7から最大1.9ミクロンの範囲であることを示した。この異常な粒子サイズ分布は平均90nmのエマルジョン粒子の均一な膨潤に関する計算された最大粒子サイズを超えていた。実施例5のエマルジョン(表2)を蒸留水で置き換えると、微小粒子の存在の光学的証拠は得られなかった。この観察結果はメチルβ-シクロデキストリンが、溶解性の乏しい芳香族モノマーの水性媒体を通してエマルジョン粒子の表面への移動のための乗り物として作用していることを示唆している。

【0043】実施例7

10gのP(ST-4VP=85/15)コポリマーラテックス(固形分30%)、99.5gの蒸留水、20.63gの10% SOLUSOL-75溶液から形成された混合物に、乳化されたモノマー混合物が加えられた。モノマー混合物は、100gのピロール、2.0gのβ-MCD、61.1gの蒸留水、6.9gの10% SOLUSOL-75溶液から形成されていた。乳化されたモノマー混合物および触媒(1M FeCl_3 と1M $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2 \text{O}_8$)がラテックスに滴下された。重合は50℃で合計3時間行われた。重合の最後に、有意の量の凝集物が形成されていることが観察された。ポリマーは遠心分離により単離され、アセトンとpH=3の酸性化された蒸留水で洗浄された。アセトン洗浄からの流出液のFTIRスペクトルは、アセトンに可溶であるP(ST-4VP=85/15)コポリマーの存在を示さなかった。波数1550と1197で生ずるFTIRスペクトルのバンドは、ピロール環振動の特性波数である。Chao and March (Hand Book of Conducting Polymers)に記載されている、 FeCl_3 重合ピロールのFTIRスペクトルと比較すると、我々によるエマルジョン重合されたポリピロールはChaoらのスペクトルに

存在するすべての特徴を有していた。導電性ポリピロールの形成のさらなる証拠は、圧縮成型されたブリケット (briquette) の表面抵抗の定性的評価により得られる。ポリピロールは不溶性であるので、成形温度においてプラスチックを流動させるためにバインダーが使用された。得られたブリケットは脆く、肉眼で見える裂け目があった。ブリケットの表面の特定領域についてのみ測定可能な抵抗があった。ポリ (スチレン-コ-4-ビニルピリジン) /ポリ (ピロール) の2段で調製されたエマルジョンから作られたブリケットの表面抵抗 (surface resistance) の測定値は9M オーム/平方であった (表3参照)。

【0044】実施例8

上記のエマルジョン重合方法が使用され、アクリルポリマーラテックス、P (MMA-4VP=85/15) が調製された。ラテックスは3リットルの反応器で作られ、0.5重量%のNaDDBS乳化剤が使用された。重合により固形分29.70重量%、平均粒子サイズ89nmのラテックスを得た。このコポリマーのアニリンモノマー膨潤特性が表4に示される。

【0045】実施例9

84.18gの実施例8のP (MMA-4VP=85/15) コポリマーラテックス (固形分29.7%)、および10.0gの蒸留水の混合物が、0.5リットルの反応フラスコ中に投入された。重合可能なモノマー混合物は、75gのアニリン、0.15gのPVOH、133.33gの蒸留水、および2.25gのNaDDBS溶液から形成されていた。乳化されたモノマー混合物の全部が反応容器中のラテックスに滴下された。窒素雰囲気下で1時間、50℃に反応フラスコを保持した。保持時間の終了後、温度を25℃に下げ、この温度で合計3時間にわたり、0.42ml/分の速度で、触媒 (75mlの1.2M HClと75mlの1.2M (NH₄)₂S₂O₈の溶液) を加えながら重合を行った。重合の最後に、有意の量の凝集物 (31.0g) が形成されていることが観察された。ラテックス粒子の平均サイズは6685nmであった。

【0046】表1：乳化された芳香族モノマー混合物の組成

【表1】

実施例	P(ST-4VP-85/15) 30% 固形分(g)	NaDDBS 10% 溶液	モノマー 7.00(g)
1.	10	3.5	チオフェン
2.	10	3.5	ピロール
3.	10	3.5	フラン

【0047】表2：ほとんど溶解しない芳香族モノマーの溶解性を改良するためのビヒクルとしてのβ-シクロ

デキストリンの使用

【表2】

実施例	P(ST-4VP-85/15) 30% 固形分(g)	NaDDBS 10% 溶液	モノマー 7.00(g)	β-シクロデキストリン (g)
4.	10	0.5	チオフェン	7.00
5.	10	0.5	ピロール	7.00
6.	10	0.5	フラン	7.00

【0048】表3：ポリ (ピロール) /ポリ (ST-4VP) 組成のエマルジョン製造されたサンプルの表面抵抗

抗

【表3】

実施例	ポリマー ポリ(ピロール)/ポリ(ST-4VP-85/15)=97/03	Resistance (M オーム/sq.)
7.		9.0

【0049】これらの実施例では安定な乳化されたアニリンモノマー混合物は以下の成分から形成された：3重量%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、0.2重量%のPVOH、および62重量%の蒸留水。すべての%はモノマーの重量に基づいている。光学顕微鏡観察および粒子サイズ分析技術の両者により、均一な予測された粒子サイズの安定なエマルジョンが、アニリンモノマーと固体ポリマー粒子との重量比率が3：1の混合物から容易に得られることを見いだした (表4参照)。表4に示されたデータから、コポリマー粒子のアニリンモノ

マー液滴の吸収能力は、コモノマー含有量およびコモノマーの官能基の物理的性質の関数であることがわかる。表4のデータからわかる他の興味深い観察結果は、膨潤されたポリマー粒子の直径について実験結果と予測値との間によい一致が見られることである。

【0050】表4：アニリンモノマーの吸収の前後の、1段および2段エマルジョン重合により製造されたポリマー粒子のサイズの比較

【表4】

実施例	エマルジョンポリマー	粒子サイズ(nm)	予備サイズ(nm)	膨潤サイズ(nm)
9.	P(MMA-4VP=85/15)	89	141	102
10.	P(ST-4VP 85/15)	90	143	134
11.	P(MMA- α -A-SSA =50/45/05)	685	1087	843
12.	P(MMA- α -A-ALMA =95.8/4.0/0.2)/P(BA-ST-ALMA =80/18/02)(1:4)	270	429	378
13.	P(BA- α -A- α -A=60/40)	259	411	338
14.	P(MMA-MAA=80/20)	107	170	112

【0051】実施例15

269.38gの実施例8のラテックス、20.00gのアニリン、35.55gの蒸留水、2.5mlの2.0重量%PVOH溶液、および7.5mlの10重量%NaDDBS溶液を含む混合物が、65℃で1時間加熱された。混合物はついで室温(25℃)に冷却された。冷却後、10mlの混合物が1.8ml/分の速度でガラス製反応器に投入された。この反応器には前もって、25.0gの1.2M HCl水溶液、25.0gの1.2M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS)の水溶液、および10.0gの蒸留水が投入されていた。ガラス製反応器の内容物は一定速度で乾燥窒素でスパージされていた。数分後、反応器の内容物は暗緑色になった。10分間暗緑色のままであり、その後モノマー混合物と触媒(50.00mlの1.2M APS溶液と50.00mlの1.2M HCl溶液)が、それぞれ1.6ml/分および0.42ml/分で反応器に加えられた。得られたラテックスは平均粒子サイズ616nmを有していた。

【0052】実施例16

この実施例では、20gのアクリルコポリマー、P(MMA-4VP=85/15)のラテックスであって30%の固形ポリマー粒子で形成されているものと、乳化されたモノマー混合物が混合された。このモノマー混合物は、18gのアニリン、5.4gの10重量%NaDDBS溶液、31.68gの蒸留水、および0.72gの5%PVOH水溶液から形成されていた。混合物全体を定温のバス中で35℃で3時間加熱した。熱処理終了後、10gの混合物が2℃に冷却され、同時に11.0mlの0.02Mの $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液および11.0mlの0.02MのHCl溶液で滴定された。重

合終了後、安定なエマルジョンが得られた。アクリルコポリマーは電導性であることが見いだされた。ポリアニリンは導電性の状態では加工しにくく不溶性であるので、この高度に導電性の2段ポリマーは押し出し、成型、および熱成形のような現在使用されている熱可塑加工技術で加工できると考えられる。この組成物の導電率は表5に示される。

【0053】実施例17

この実施例では、20gのアクリルコポリマー、P(ST-4VP=85/15)のラテックスであって30%の固形ポリマー粒子で形成されているものと、乳化されたモノマー混合物が混合された。このモノマー混合物は、18gのアニリン、5.4gの10重量%NaDDBS溶液、31.68gの蒸留水、および0.72gの0.2%PVOH水溶液から形成されていた。混合物全体を定温のバス中で35℃で3時間加熱した。熱処理終了後、10gの混合物が2℃に冷却され、同時に6.0mlの0.1Mの $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液および6.0mlの0.1MのHCl溶液で滴定された。重合終了後、安定なエマルジョンが得られた。アクリルコポリマーは電導性であることが見いだされた。光学顕微鏡観察により、この単一分散ポリマー粒子は25から83ミクロンのオーダーであることが見いだされた。ポリアニリンは導電性の状態では加工しにくく不溶性であるので、この高度に導電性の2段ポリマーは押し出し、成型、および熱成形のような現在使用されている熱可塑加工技術で加工できると考えられる。この組成物の導電率は表5に示される。

【0054】表5：2段アニリンコポリマーの表面抵抗の比較

【表5】

実施例	ポリマー	厚さ(μm)	表面抵抗 $\Omega/\text{sq.}$
16.	ポリ(アニリン)/ポリ(MMA-4VP=85/15)=3:1	80	18.7k
17.	ポリ(アニリン)/ポリ(ST-4VP=85/15)=3:1	10	49.9k

【0055】実施例18

上記のエマルジョン重合手法により、アクリルコポリマーラテックス、P(MMA-4VP=85/15)を調製した。このラテックスは5リットルの反応器で0.5重量%の乳化剤、NaDDBSを使用して調製された。重合により固形分30重量%で、平均粒子サイズ203nmのラテックスが得られた。単離されたポリマー粒子のガラス転移温度および熱安定性は、それぞれDSCお

よびTGAにより測定された。結果を表6に示す。

【0056】実施例19

252.54gの実施例18のラテックス、25.00gのアニリン、44.44gの蒸留水、2.5mlの2.0重量%PVOH溶液、および7.5mlの10重量%NaDDBS溶液を含む混合物が、50℃で1時間加熱された。混合物はついで室温(25℃)に冷却された。冷却後、10mlの混合物が1.8ml/分の速度

でガラス製反応器に投入された。この反応器には前もって、10.0gの1M HCl水溶液、10.0gの0.81M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS)の水溶液、および40.0gの蒸留水が投入されていた。ガラス製反応器の内容物は一定速度で乾燥窒素でスパージされていた。数分後、反応器の内容物は暗緑色になった。10分間暗緑色のままであり、その後反応器の温度を0℃に下げ、モノマー混合物と触媒(141.00mlの0.8M APS溶液と141.00mlの1M HCl溶液)が、それぞれ1.8ml/分および0.8ml/分で反応器に加えられた。得られた物質の熱特性および電導度は表6に示される。

【0057】実施例20

上記のエマルジョン重合手法により、アクリルコポリマーラテックス、P(MMA-4VP=85/15)を調製した。このラテックスは3リットルの反応器で2.75重量%の乳化剤、SOLUSOL-75を使用して調製された。重合により固形分29重量%で、平均粒子サイズ63nmのラテックスが得られた。単離されたポリマー粒子のガラス転移温度および熱安定性は、それぞれDSCおよびTGAにより測定された。結果を表6に示す。

【0058】実施例21

252.54gの実施例20のラテックス、25.00gのアニリン、44.44gの蒸留水、2.5mlの2.0重量%PVOH溶液、および7.5mlの10重量%NaDDBS溶液を含む混合物が、50℃で1時間加熱された。混合物はついで室温(25℃)に冷却された。冷却後、10mlの混合物が1.8ml/分の速度でガラス製反応器に投入された。この反応器には前もって、10.0gの1M HCl水溶液、10.0gの0.81M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS)の水溶液、および40.0gの蒸留水が投入されていた。ガラス製反応器の内容物は一定速度で乾燥窒素でスパージされていた。数分後、反応器の内容物は暗緑色になった。10分間暗緑色のままであり、その後反応器の温度を0℃に下げ、モノマー混合物と触媒(141.00mlの0.8M APS溶液と141.00mlの1M HCl溶液)が、それぞれ1.8ml/分および0.8ml/分で反応器に加えられた。得られた物質の熱特性および電導度は表6に示される。

【0059】実施例22

上記のエマルジョン重合手法により、アクリルコポリマーラテックス、P(BA-MMA=85/15)を調製した。このラテックスは5リットルの反応器で2.75重量%の乳化剤、NaDDBSを使用して調製された。重合により固形分30重量%で、平均粒子サイズ80nmのラテックスが得られた。単離されたポリマー粒子のガラス転移温度および熱安定性は、それぞれDSCおよびTGAにより測定された。結果を表6に示す。

【0060】実施例23

252.54gの実施例22のラテックス、25.00gのアニリン、44.44gの蒸留水、2.5mlの2.0重量%PVOH溶液、および7.5mlの10重量%NaDDBS溶液を含む混合物が、50℃で1時間加熱された。混合物はついで室温(25℃)に冷却された。冷却後、10mlの混合物が1.8ml/分の速度でガラス製反応器に投入された。この反応器には前もって、10.0gの1M HCl水溶液、10.0gの0.81M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS)の水溶液、および74.0gの蒸留水が投入されていた。ガラス製反応器の内容物は一定速度で乾燥窒素でスパージされていた。数分後、反応器の内容物は暗緑色になった。10分間暗緑色のままであり、その後反応器の温度を0℃に下げ、モノマー混合物と触媒(141.00mlの0.8M APS溶液と141.00mlの1M HCl溶液)が、それぞれ1.8ml/分および0.8ml/分で反応器に加えられた。得られたエマルジョンは、実施例22に記載された当初のラテックスに比較して不安定であった。データは表6に示される。

【0061】実施例24

上記のエマルジョン重合手法により、アクリルターポリマーラテックス、P(MMA-BA-4VP=45/40/15)を調製した。このラテックスは3リットルの反応器で2.75重量%の乳化剤、NaDDBSを使用して調製された。重合により固形分29.32重量%で、平均粒子サイズ83nmのラテックスが得られた。単離されたポリマー粒子のガラス転移温度および熱安定性は、それぞれDSCおよびTGAにより測定された。結果を表6に示す。

【0062】実施例25

252.54gの実施例24のラテックス、25.00gのアニリン、44.44gの蒸留水、2.5mlの2.0重量%PVOH溶液、および7.5mlの10重量%NaDDBS溶液を含む混合物が、50℃で1時間加熱された。混合物はついで室温(25℃)に冷却された。冷却後、10mlの混合物が1.8ml/分の速度でガラス製反応器に投入された。この反応器には前もって、10.0gの1M HCl水溶液、10.0gの0.81M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS)の水溶液、および74.0gの蒸留水が投入されていた。ガラス製反応器の内容物は一定速度で乾燥窒素でスパージされていた。数分後、反応器の内容物は暗緑色になった。10分間暗緑色のままであり、その後反応器の温度を0℃に下げ、モノマー混合物と触媒(141.00mlの0.8M APS溶液と141.00mlの1M HCl溶液)が、それぞれ1.8ml/分および0.8ml/分で反応器に加えられた。得られたエマルジョンは、実施例24に記載された当初のラテックスに比較して不安定であった。データは表6に示される。

【0063】実施例26

上記のエマルジョン重合手法により、アクリルターポリマーラテックス、P(MMA-EA-4VP=45/40/15)を調製した。このラテックスは3リットルの反応器で2.75重量%の乳化剤、NaDDBSを使用して調製された。重合により固形分29.95重量%で、平均粒子サイズ215nmのラテックスが得られた。単離されたポリマー粒子のガラス転移温度および熱安定性は、それぞれDSCおよびTGAにより測定された。結果を表6に示す。

【0064】実施例27

252.54gの実施例26のラテックス、25.00gのアニリン、44.44gの蒸留水、2.5mlの2.0重量%PVOH溶液、および7.5mlの10重量%NaDDBS溶液を含む混合物が、50℃で1時間加熱された。混合物はついで室温(25℃)に冷却された。冷却後、10mlの混合物が1.8ml/分の速度でガラス製反応器に投入された。この反応器には前もって、10.0gの1M HCl水溶液、10.0gの0.81M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS)の水溶液、および74.0gの蒸留水が投入されていた。ガラス製反応器の内容物は一定速度で乾燥窒素でスパージされていた。数分後、反応器の内容物は暗緑色になった。10分間暗緑色のままであり、その後反応器の温度を0℃に下げ、モノマー混合物と触媒(141.00mlの0.8M APS溶液と141.00mlの1M HCl溶液)が、それぞれ1.8ml/分および0.8ml/分で反応器に加えられた。得られたエマルジョンは、実施例26に記載された当初のラテックスに比較して不安定であった。データは表6に示される。

【0065】実施例28

上記のエマルジョン重合手法により、アクリルターポリマーラテックス、P(MMA-EA-4VP=65/20/15)を調製した。このラテックスは3リットルの反応器で2.75重量%の乳化剤、NaDDBSを使用して調製された。重合により固形分29.95重量%で、平均粒子サイズ215nmのラテックスが得られた。単離されたポリマー粒子のガラス転移温度および熱安定性は、それぞれDSCおよびTGAにより測定された。結果を表6に示す。

【0066】実施例29

252.54gの実施例28のラテックス、25.00gのアニリン、44.44gの蒸留水、2.5mlの2.0重量%PVOH溶液、および7.5mlの10重量%NaDDBS溶液を含む混合物が、50℃で1時間加熱された。混合物はついで室温(25℃)に冷却された。冷却後、10mlの混合物が1.8ml/分の速度でガラス製反応器に投入された。この反応器には前もって、10.0gの1M HCl水溶液、10.0gの0.81M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS)の水溶

液、および74.0gの蒸留水が投入されていた。ガラス製反応器の内容物は一定速度で乾燥窒素でスパージされていた。数分後、反応器の内容物は暗緑色になった。10分間暗緑色のままであり、その後反応器の温度を0℃に下げ、モノマー混合物と触媒(141.00mlの0.8M APS溶液と141.00mlの1M HCl溶液)が、それぞれ1.8ml/分および0.8ml/分で反応器に加えられた。得られたエマルジョンは、実施例28に記載された当初のラテックスに比較して安定であった。データは表6に示される。

【0067】実施例30

上記のエマルジョン重合手法により、アクリルターポリマーラテックス、P(MMA-EA-4VP=70/15/15)を調製した。このラテックスは3リットルの反応器で2.75重量%の乳化剤、NaDDBSを使用して調製された。重合により固形分29.74重量%で、平均粒子サイズ126nmのラテックスが得られた。単離されたポリマー粒子のガラス転移温度および熱安定性は、それぞれDSCおよびTGAにより測定された。結果を表6に示す。

【0068】実施例31

252.54gの実施例30のラテックス、25.00gのアニリン、44.44gの蒸留水、2.5mlの2.0重量%PVOH溶液、および7.5mlの10重量%NaDDBS溶液を含む混合物が、50℃で1時間加熱された。混合物はついで室温(25℃)に冷却された。冷却後、10mlの混合物が1.8ml/分の速度でガラス製反応器に投入された。この反応器には前もって、10.0gの1M HCl水溶液、10.0gの0.81M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS)の水溶液、および74.0gの蒸留水が投入されていた。ガラス製反応器の内容物は一定速度で乾燥窒素でスパージされていた。数分後、反応器の内容物は暗緑色になった。10分間暗緑色のままであり、その後反応器の温度を0℃に下げ、モノマー混合物と触媒(141.00mlの0.8M APS溶液と141.00mlの1M HCl溶液)が、それぞれ1.8ml/分および0.8ml/分で反応器に加えられた。得られたエマルジョンは、実施例30に記載された当初のラテックスに比較して安定であった。データは表6に示される。

【0069】実施例32

252.54gの実施例18のラテックス、25.00gのアニリン、10.44gの蒸留水、2.5mlの2.0重量%PVOH溶液、および7.5mlの10重量%NaDDBS溶液を含む混合物が、50℃で1時間加熱された。混合物はついで室温(25℃)に冷却された。1リットルのガラス製反応器に、実施例17で調製されたラテックス10.0g、および74.0gの蒸留水が投入された。ガラス製反応器の内容物は一定速度で乾燥窒素でスパージされていた。反応器の温度を0℃に

下げ、モノマー混合物と触媒（141.00mlの0.8M APS溶液と141.00mlの1M HCl溶液）が、それぞれ1.8ml/分および0.8ml/分で反応器に加えられた。得られたエマルションは、安定であった。データは表7に示される。この実施例は、あらかじめ調製されたポリ（アクリル-アニリン）シードプリフォームの助けにより重合を開始することによる、ポリ（アクリル-アニリン）コポリマーの調製の効果を明確に示す。

【0070】実施例33

上記のエマルション重合手法により、アクリルターポリマーラテックス、P（MMA-EA-4VP=75/10/15）を調製した。このラテックスは3リットルの反応器で2.75重量%の乳化剤、NaDDBSを使用して調製された。重合により固形分29.99重量%で、平均粒子サイズ89nmのラテックスが得られた。単離されたポリマー粒子のガラス転移温度は、DSCにより測定された。結果を表7に示す。

【0071】実施例34

252.54gの実施例33のラテックス、25.00gのアニリン、44.44gの蒸留水、2.5mlの2.0重量%PVOH溶液、および7.5mlの10重量%NaDDBS溶液を含む混合物が、50℃で1時間加熱された。混合物はついで室温（25℃）に冷却された。冷却後、10mlの混合物が1.8ml/分の速度でガラス製反応器に投入された。この反応器には前もって、10.0gの1M HCl水溶液、10.0gの0.81M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ （APS）の水溶液、および40.0gの蒸留水が投入されていた。ガラス製反応器の内容物は一定速度で窒素でスパージされていた。数分後、反応器の内容物は暗緑色になった。10分間暗緑色のままであり、その後反応器の温度を0℃に下げ、モノマー混合物と触媒（141.00mlの0.8M APS溶液と141.00mlの1M HCl溶液）が、それぞれ1.8ml/分および0.8ml/分で反応器に加えられた。得られたエマルションは、実施例33に記載された当初のラテックスに比較して安定であった。データは表7に示される。

【0072】実施例35

252.54gの実施例30のラテックス、25.00gのアニリン、10.44gの蒸留水、2.5mlの2.0重量%PVOH溶液、および7.5mlの10重量%NaDDBS溶液を含む混合物が、50℃で1時間加熱された。混合物はついで室温（25℃）に冷却された。ガラス製反応器に、10.0gの1M HCl水溶液、10.0gの0.81M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ （APS）の水溶液、74.0gの蒸留水、および10gの実施例29のポリ（アクリル-アニリン）ラテックスを投入した。ガラス製反応器の内容物は一定速度で窒素でスパージされていた。反応器の温度を0℃に下

げ、モノマー混合物と触媒（141.00mlの0.8M APS溶液と141.00mlの1M HCl溶液）が、それぞれ1.8ml/分および0.8ml/分で反応器に加えられた。得られたエマルションは、実施例30に記載された当初のラテックスに比較して安定であった。データは表7に示される。

【0073】実施例36

252.54gの実施例28のラテックス、25.00gのアニリン、10.44gの蒸留水、2.5mlの2.0重量%PVOH溶液、および7.5mlの10重量%NaDDBS溶液を含む混合物が、50℃で1時間加熱された。混合物はついで室温（25℃）に冷却された。冷却後、10mlの混合物が1.8ml/分の速度でガラス製反応器に投入された。この反応器には前もって、10.0gの1M HCl水溶液、10.0gの0.81M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ （APS）の水溶液、および74.0gの蒸留水が投入されていた。ガラス製反応器の内容物は一定速度で窒素でスパージされていた。数分後、反応器の内容物は暗緑色になった。10分間暗緑色のままであり、その後反応器の温度を0℃に下げ、モノマー混合物と触媒（141.00mlの0.8M APS溶液と141.00mlの1M HCl溶液）が、それぞれ1.8ml/分および0.8ml/分で反応器に加えられた。得られたエマルションは、実施例28に記載された当初のラテックスに比較して安定であった。データは表7に示される。

【0074】実施例37

上記のエマルション重合手法により、アクリルターポリマーラテックス、P（MMA-MA-4VP=75/10/15）を調製した。このラテックスは3リットルの反応器で2.75重量%の乳化剤、NaDDBSを使用して調製された。重合により固形分29.81重量%で、平均粒子サイズ123nmのラテックスが得られた。単離されたポリマー粒子のガラス転移温度は、DSCにより測定された。結果を表7に示す。

【0075】実施例38

252.54gの実施例37のラテックス、25.00gのアニリン、44.44gの蒸留水、2.5mlの2.0重量%PVOH溶液、および7.5mlの10重量%NaDDBS溶液を含む混合物が、50℃で1時間加熱された。混合物はついで室温（25℃）に冷却された。冷却後、10mlの混合物が1.8ml/分の速度でガラス製反応器に投入された。この反応器には前もって、10.0gの1M HCl水溶液、10.0gの0.81M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ （APS）の水溶液、および40.0gの蒸留水が投入されていた。ガラス製反応器の内容物は一定速度で窒素でスパージされていた。数分後、反応器の内容物は暗緑色になった。10分間暗緑色のままであり、その後反応器の温度を0℃に下げ、モノマー混合物と触媒（141.00mlの0.

8M APS溶液と141.00mlの1M HCl溶液)が、それぞれ1.8ml/分および0.8ml/分で反応器に加えられた。得られたエマルションは、実施例37に記載された当初のラテックスに比較して安定で

あった。データは表7に示される。

【0076】表6：本質的に電導性のポリ(アクリルアニリン)コポリマー組成物の熱的および電気的特性【表6】

実施例	粒子サイズ (nm)	T _g (°C)	重量損失 ^a %	表面抵抗 (Ω/sq.)	体積電導率 (S/cm)
18. P(MMA-4VP=85/15)	203	122.2	0.88		
19. EX 18/アニリン=4:1	694	140.0	2.95	28M	
20. P(MMA-4VP=85/15)	83	119.1	1.14		
21. EX 20/アニリン=4:1	753	133.4	3.32	9.4M	
22. P(BA-MMA=85/15)	80	-33.3			
23. EX 22/アニリン=4:1		不安定なエマルション			
24. P(MMA-BA 4VP=45/40/15)	83	38.9			
25. EX 24/アニリン=4:1		不安定なエマルション			
26. P(MMA-EA 4VP=45/40/15)	215	52.5			
27. EX 26/アニリン=4:1		不安定なエマルション			
28. P(MMA-EA 4VP=85/70/15)	108	80.7			
29. EX 28/アニリン=4:1	10,576	92.8	3.29	0.82M	
30. P(MMA-EA 4VP=70/15/15)	126	83.8	1.11		
31. EX 30/アニリン=4:1	4,913	104.1	3.04	3.11M	1.15x10 ⁻⁴

^a 空气中 200°C

【0077】表7：アクリルコポリマーとポリ(アクリルアニリン)コポリマー組成物の熱的特性

【表7】

実施例	コポリマー	実験的に決定 されたT _g (°C)	予測された T _g (°C)	電導性 10 ⁴ S/cm
18.	P(MMA-4VP=85/15)	122.2		
32.	P(MMA-4VP-アニリン=88/12/20)	137.5	138.5	0.5
33.	P(MMA-4VP-EA=75/15/10)	103.2		
34.	P(MMA-4VP-EA-アニリン=80/12/8/20)	117.5	121.9	0.7
30.	P(MMA-4VP-EA=70/15/15)	93.8		
35.	P(MMA-4VP-EA-アニリン=58/12/12/20)	107.0	113.8	2.0
28.	P(MMA-4VP-EA=85/15/20)	82.0		
36.	P(MMA-4VP-EA-アニリン=52/12/16/20)	92.6	103.0	0.2
37.	P(MMA-4VP-MA=75/15/10)	109.7		
38.	P(MMA-4VP-MA-アニリン=80/12/8/20)	119.0	127.6	1.8

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C09D 157/00

201/00

H01B 13/00

識別記号

F I

C09D 157/00

201/00

H01B 13/00

(参考)

Z

(72)発明者 ジウン・チェン・ウー

アメリカ合衆国ニュージャージー州08550,
ロビンズビル, オークウッド・ウェイ・3